

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 773 149

②1 N° d'enregistrement national : 97 16652

⑤1 Int Cl⁶ : C 07 C 15/08, C 07 C 15/073, 5/13 // C 07 C 63/26

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.12.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.07.99 Bulletin 99/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : HOTIER GERARD, ALARIO FABIO et
METHIVIER ALAIN.

⑦3 Titulaire(s) :

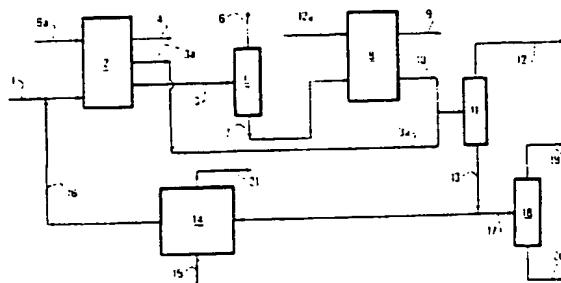
⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 PROCEDE DE COPRODUCTION ET DE SEPARATION D'ETHYLBENZENE ET DE PARAXYLENE.

⑤7 On décrit un procédé de coproduction de paraxylène
et d'éthylbenzène qui comprend :

- une étape d'adsorption (2) d'une charge (1) de xylènes
et d'éthylbenzène, en lit mobile simulé qui produit un extrait
(ligne 4) de paraxylène pur et un raffinat riche en éthylben-
zène (ligne 3);
- une étape d'adsorption (8) en lit mobile simulé du raffi-
nat débarrassé du désorbant qui délivre un extrait (9)
d'éthylbenzène sensiblement pur et un raffinat d'ortho- etde
métaxylène (ligne 10) contenant du désorbant;
- une étape de récupération (11) du désorbant;
- une étape d'isomérisation (14) du raffinat d'ortho- etde
métaxylène; - et une étape de recyclage de l'isomérat pro-
duit (ligne 16) à l'adsorption (2).

Application à la synthèse de fibres de textile.



FR 2 773 149 - A1



L'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et d'éthylbenzène à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone.

- 5 Elle s'applique particulièrement à la synthèse du paraxylène très pur pour produire un intermédiaire pétrochimique, l'acide téréphtalique.

La production et la séparation de paraxylène sont réalisées dans la pratique industrielle par l'aménagement en boucle :

10

- d'un procédé de séparation du paraxylène par adsorption (US 2985589, US 3626020), dont les effluents sont du paraxylène d'une part et une coupe C₈ aromatique substantiellement exempte de paraxylène d'autre part. Une cristallisation peut être combinée à l'étape d'adsorption pour obtenir du

15

- paraxylène plus pur (US 5284992, US 5401476);
- d'un procédé d'isomérisation de la coupe C₈ aromatique traitant le second des deux effluents de l'unité de séparation et produisant un isomérat contenant du paraxylène. Cet isomérat est recyclé vers le courant de charge alimentant l'unité de séparation du paraxylène.

20

- Il existe deux classes de procédés d'isomérisation du paraxylène : la première classe est connue sous le nom "d'isomérisation convertissante" parce que l'éthylbenzène est en partie converti en xylènes, qui sont dans des proportions proches de celles de l'équilibre thermodynamique. Les catalyseurs utilisés
- 25 dans les isomérisations convertissantes sont bifonctionnels. Une zéolithe, telle que par exemple la mordenite, assure la conversion des ortho- et métaxylènes en paraxylène par migration des groupes méthyls, il en résulte qu'à la température considérée, on aboutit presque à l'équilibre thermodynamique entre les trois xylènes : à 400 °C, typiquement, orthoxylène 24 %, métaxylène
- 30 52 % et paraxylène 24 %. Du platine dispersé assure, en présence d'hydrogène, une fonction hydrogénante déshydrogénante qui permet de convertir l'éthylbenzène en mélange de xylènes. L'hydrogène est nécessaire pour produire les intermédiaires naphthéniques qui conduisent après déshydrogénation aux xylènes.

35

Les conditions opératoires de l'isomérisation sont dictées par la conversion de l'éthylbenzène : température et pression partielle d'hydrogène. Les catalyseurs du marché n'assurent que de l'ordre de 40 % de conversion par passe et imposent la présence dans la boucle d'une proportion non négligeable de naphthènes. La température appliquée est élevée de manière à assurer la production de paraxylène voulue. Compte tenu des compositions de la charge fraîche et de l'isomérat, il faut traiter dans l'unité de séparation de 3 à 5 fois le débit de charge fraîche pour produire environ 0,85 fois le débit de charge fraîche sous forme de paraxylène. Les 10 à 20 % de charge fraîche non convertis en paraxylène se retrouvent sous forme de produits de craquage et de transalkylation.

La seconde classe de procédés d'isomérisation est connue sous le nom d'isomérisation désalkylante.

Dans ce type d'isomérisation, l'éthylbenzène est converti en benzène et éthylène sur des catalyseurs à base de zéolithe ZSM5, tandis que les xylènes sont remis à l'équilibre thermodynamique. De l'hydrogène est là encore nécessaire de manière à hydrogéner l'éthylène formé en éthane (pour éviter la réalkylation) et à éviter le cokage du catalyseur. Cependant le ratio H_2/HC est bien inférieur à celui qui se rencontre dans une isomérisation convertissante. On assure dans ce cas une coproduction dans la boucle séparation-isomérisation de paraxylène (78 % environ) et de benzène (15 %), avec 7 % de pertes diverses. Les conditions de température sont là encore dictées par le fait qu'il faut désalkyler l'éthylbenzène.

D'autre part dans la pratique industrielle, l'éthylbenzène est l'intermédiaire réactionnel qui permet d'aboutir au styrène par déshydrogénation. L'éthylbenzène est toujours produit par alkylation du benzène au moyen de l'éthylbenzène. Ces unités d'alkylation nécessitent un réacteur avec des recyclages considérables de manière à pouvoir contrôler l'exothermicité de la réaction et d'autre part un train de distillations de manière à séparer finalement des gaz, du benzène, de l'éthylbenzène et des di-, tri- et tétraéthylbenzène.

Des tamis moléculaires aptes à séparer l'éthylbenzène des xylènes ont été effectivement décrits (brevets US 4497972, US 5453560). Malgré les

performances en séparation honorables de ces tamis, à notre connaissance aucune unité commerciale de séparation de l'éthylbenzène en lit mobile simulé n'a été construite à ce jour.

- 5 En effet l'art antérieur a toujours considéré la production d'éthylbenzène comme un problème isolé. Si l'on considère que les charges C8 aromatiques dont on doit extraire l'éthylbenzène en contiennent tout ou plus 16 %, un procédé de séparation de l'éthylbenzène, comme par exemple l'EBEX[®], est plus cher qu'une unité d'alkylation du benzène. Cette manière de considérer
- 10 les choses a bien souvent été renforcée par le fait que les sites de production du para- et de l'orthoxylène, d'une part, et ceux du styrène, d'autre part, sont en général géographiquement différents : en effet, la ligne de production des xylènes se trouve le plus souvent intégrée à une raffinerie pour éviter d'avoir à transporter la coupe C8 aromatique. Dans certains cas cependant, elle se
- 15 trouve intégrée à une usine de production d'acide téréphtalique ou de téréphtalate de méthyle. La ligne de production de l'éthylbenzène au contraire se trouve généralement intégrée dans une usine de fabrication de styrène et du polystyrène.
- 20 Un objet de l'invention est de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

Un autre objet est la coproduction d'éthylbenzène et de paraxylène.

- 25 Un autre objet concerne la production parallèle de méta- et d'orthoxylène sensiblement purs, lorsqu'on ne souhaite pas maximiser la production de paraxylène.

- 30 On a observé qu'en combinant une première adsorption de laquelle on soutirait un raffinat riche en éthylbenzène à une seconde adsorption de ce raffinat, dont on soutirait une fraction très pauvre en éthylbenzène contenant de l'ortho- et du métaxylène que l'on soumettait à une isomérisation dans des conditions peu sévères, on observait de très bons résultats dans des conditions très économiques.

De manière plus précise l'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et d'éthylbenzène à partir d'une charge (1) d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone, dans lequel on met en contact, en présence d'un premier désorbant (6a), ladite charge avec un adsorbant zéolithique dans une première unité (2) d'adsorption en lit mobile simulé, on soutire une première fraction (4) riche en paraxylène et une seconde fraction (R₁) (3) pauvre en paraxylène et riche en éthylbenzène, caractérisé en ce qu'on met en contact ladite seconde fraction (R₁) avec un second adsorbant approprié dans une deuxième unité (8) d'adsorption en lit mobile simulé en présence d'un second désorbant (12a), on récupère une troisième fraction (9) comprenant de l'éthylbenzène sensiblement pur et une quatrième fraction (10) riche en ortho- et en métaxylène ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène, on isomérise une partie au moins de la quatrième fraction dans une zone d'isomérisation (14) en présence d'un catalyseur approprié, on recueille un isomérat (16) et on le recycle dans la première unité (2) d'adsorption.

Les deux unités d'adsorption sont généralement mises en oeuvre selon la technique du lit mobile simulé.

Selon une caractéristique avantageuse du procédé, on peut déterminer une zone chromatographique supplémentaire, en disposant de cinq zones au lieu de quatre par exemple. On introduit ladite zone en aval du soutirage de la seconde fraction (R₁) de façon à recueillir la seconde fraction avec une teneur en premier désorbant minimale et on soutire une autre fraction R₂ (3a) en aval de ladite zone chromatographique, pauvre en paraxylène, riche en ortho- et métaxylène mais ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène et on isomérise au moins une partie de ladite fraction (R₂) dans la zone d'isomérisation (14).

L'invention présente les avantages suivants :

- la productivité du procédé de séparation de paraxylène dans la première unité d'adsorption est améliorée du fait que le recyclage de l'isomérat contenant très peu d'éthylbenzène dans ladite unité conduit à une diminution de la concentration en éthylbenzène de la charge d'adsorption,

- la productivité du procédé de séparation d'éthylbenzène dans la seconde unité d'adsorption est améliorée en raison de l'absence de paraxylène dans la charge de ladite unité,
- 5 - l'absence d'éthylbenzène dans la charge d'isomérisation permet d'opérer l'unité d'isomérisation dans des conditions beaucoup moins sévères que les unités conventionnelles (température inférieure de 20 à 30 °C, pression d'hydrogène inférieure) et avec une meilleure productivité (vitesse horaire spatiale supérieure de 20 à 50 %). On évite, de ce fait, la production de
10 sous-produits non désirés, contrairement aux isomérisations convertissantes et désalkylantes de l'art antérieur,
- enfin, en produisant en sortie de la première unité d'adsorption deux fractions (raffinats par exemple) dont une très concentrée en éthylbenzène
15 devient la charge de la seconde unité d'adsorption, on diminue la taille de ladite unité tout en augmentant sa productivité.

On peut distiller la seconde fraction R₁ contenant l'éthylbenzène pour éliminer une partie au moins du premier désorbant et récupérer la fraction contenant
20 l'éthylbenzène que l'on introduit dans la deuxième unité d'adsorption pour produire l'éthylbenzène sensiblement pur et ladite quatrième fraction contenant essentiellement du méta- et de l'orthoxyène.

Cette quatrième fraction peut être distillée de façon à éliminer une partie au
25 moins du second désorbant avant d'être isomérisée dans des conditions douces.

Selon une autre caractéristique du procédé, lorsqu'on procède au soutirage, dans la première unité d'adsorption de la fraction R₂ dite raffinat qui contient
30 essentiellement du méta- et de l'orthoxyène, on peut distiller cette fraction de façon à éliminer une partie au moins du premier désorbant, avant d'être isomérisée. S'il est nécessaire, il peut être avantageux de distiller la quatrième fraction (13,17) débarrassée du désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxylène (19) sensiblement pur et un résidu d'orthoxyène (20) sensiblement
35 pur.

Il devient très avantageux de distiller le premier et le second désorbant dans une même colonne de distillation lorsque, bien évidemment, le premier et le second désorbants sont identiques. C'est particulièrement le cas lorsqu'on opère avec du toluène dans les deux unités d'adsorption ou avec du paradiéthylbenzène.

Il demeure toujours possible d'utiliser un premier désorbant dans la première unité d'adsorption qui soit différent du second désorbant dans la seconde unité.

On peut distiller la fraction (R₂) débarrassée du premier désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxylène sensiblement pur et un résidu d'ortho-xylène sensiblement pur. Cette distillation peut avantageusement être réalisée dans la même colonne de distillation que celle qui traitait la quatrième fraction d'ortho- et de métaxylène soutirée de la deuxième unité d'adsorption.

Selon une caractéristique particulièrement avantageuse, la première unité d'adsorption et la seconde unité d'adsorption utilisent le principe de la chromatographie en lit mobile simulé; en contre-courant simulé selon le brevet US 2 985 589 ou à co-courant simulé selon les brevets US 4 498 991 et US 4 402 832. Plus précisément, il peut être avantage d'opérer la première unité dans les conditions suivantes :

- Contre-courant simulé :
- Température : 100° à 200°C
- Pression : 2 à 30 bars (1 bar = 10⁵ Pa)
- Rapport désorbant sur charge hydrocarbonée : 1 à 2
- Nombre de lits : 6 à 24
- Désorbant : toluène ou paradiéthylbenzène

Les adsorbants peuvent être par exemple un de ceux décrits dans les brevets US 3 626 020 et US 3 878 127

Plus particulièrement, on utilise une zéolithe X échangée au baryum et hydratée ou une zéolithe Y échangée au potassium et au baryum. On préférera utiliser comme désorbant le toluène ou le para diéthylbenzène.

en entendu, le désorbant sera choisi en fonction de l'adsorbant.

La seconde unité d'adsorption pour séparer l'éthylbenzène du mélange comprenant l'éthylbenzène, le métaxylène et l'orthoxylène peut être opérée dans les conditions suivantes :

- Contre-courant simulé :
- Nombre de lits : 6 à 24
- Température : 100 à 200°C
- 10 • Pression : 2 à 30 bars
- Désorbant : toluène ou paradiéthylbenzène
- Rapport désorbant sur charge : 1 à 3

15 L'adsorbant zéolithique de la seconde unité d'adsorption délivrant l'éthylbenzène peut contenir au moins un élément choisi dans le groupe des éléments K, Rb, Cs, Ba, Ca et Sr et éventuellement de l'eau. Les conditions de cette absorption particulière sont décrites par exemple dans les brevets US 5453560, 4613725, 4108915, 4079094 et 3943182.

20 Des adsorbants contenant des titanosilicates ayant de préférence une ouverture de pore de l'ordre de 8 Å par exemple, comme ceux décrits dans les brevets US 5244650, 5011591 et US 4853202, dans la mesure où la sélectivité éthylbenzène/métaxylène est élevée, permettent une excellente séparation, et peuvent donner d'excellents résultats.

25 L'invention sera mieux comprise au vu de la figure unique illustrant de manière schématique le procédé.

30 Une charge amenée par une ligne d'alimentation 1, comprenant un mélange de paraxylène, d'orthoxylène, de métaxylène et d'éthylbenzène est introduite dans une première unité d'adsorption 2. Cette unité comporte des colonnes chromatographiques remplies d'un adsorbant, une zéolithe Ba-X par exemple et fonctionne selon le principe d'un lit mobile simulé à contre-courant. Ladite unité comporte quatre zones chromatographiques. On récupère par une ligne 3
35 un raffinat consistant essentiellement en ortho- et métaxylène et en éthylbenzène et en désorbant. Le désorbant qui est du toluène introduit par

une ligne 6a permet de désorber par une ligne 4 un extrait consistant essentiellement en du paraxylène sensiblement pur et en toluène que l'on distille et recycle (non représenté sur la figure).

- 5 Le raffinat est envoyé par la ligne 3 dans une colonne de distillation 5 qui délivre un distillat de toluène par une ligne 6 éventuellement recyclé et un résidu. Celui-ci est introduit par une ligne 7 dans une seconde unité d'adsorption 8, fonctionnant comme la première unité 3, selon le principe du lit mobile simulé à contre-courant. Ladite seconde unité de plus petite taille
- 10 comporte des colonnes remplies d'un adsorbant qui contient par exemple du titanosilicate. Cette unité comporte quatre zones chromatographiques principales. Un raffinat contenant du désorbant et du méta- et de l'orthoxylène est soutiré par une ligne 10 tandis qu'un extrait contenant essentiellement de l'éthylbenzène sensiblement pur et du désorbant est désorbé par du toluène
- 15 introduit par une ligne 12a. Ce soutirage est effectué par une ligne 9 en aval de la ligne d'introduction du désorbant dans l'unité 8.

- Le raffinat est envoyé dans une colonne de distillation 11 qui délivre un distillat de toluène par une ligne 12 et un résidu d'ortho- et de métaxylène par une
- 20 ligne 13. Une partie au moins de ce résidu peut être introduit dans une unité de distillation 18 par une ligne 17. Cette unité 18 permet de récupérer un distillat de métaxylène sensiblement pur par une ligne 19 et un résidu d'orthoxylène sensiblement pur par une ligne 20. L'autre partie du résidu est envoyé dans une unité d'isomérisation, fonctionnant en présence ou en absence
- 25 d'hydrogène grâce à une ligne 15, contenant un catalyseur approprié, par exemple la mordénite ou la ZSM-5 à base de zéolithe connue, qui est mis en oeuvre dans des conditions peu sévères de température et de pression puisqu'il ne contient pas d'éthylbenzène. L'isomérat recueilli par une ligne 16 enrichi en paraxylène ne contient sensiblement pas d'éthylbenzène et est
- 30 mélangé à la ligne 1 de la charge de xylènes de la première unité d'adsorption. Les hydrocarbures les plus légers sont évacués de la zone d'isomérisation par une ligne 21.

- Il est avantageux de déterminer dans la première unité d'adsorption cinq zones
- 35 chromatographiques au lieu de quatre, comme il a été dit ci-devant. On soutire alors en amont de l'introduction du désorbant (ligne 6a) et en aval du raffinat

(ligne 3) un second raffinat ne contenant sensiblement pas d'éthylbenzène et contenant de l'ortho-xylène, du métaxylène et une quantité minimale de désorbant, grâce à une ligne 3a. Cette ligne 3a est connectée à la ligne 10 d'introduction du raffinat dans la colonne de distillation 11 permettant d'éliminer le désorbant du mélange ortho-, métaxylène et toluène.

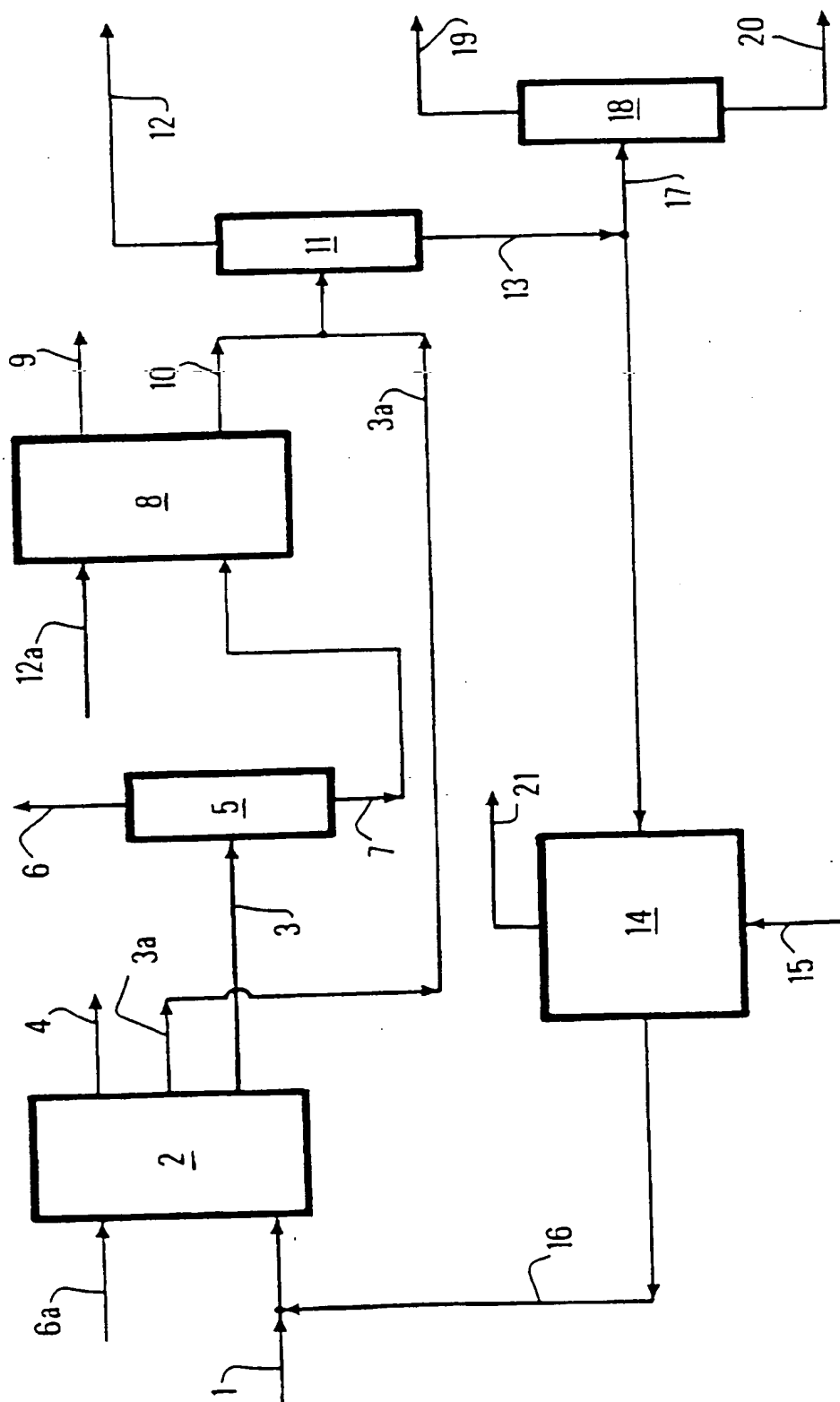
Les conditions de l'étape d'isomérisation décrites dans le brevet US 3729523 incorporé comme référence, sont généralement les suivantes :

- 10 - Présence d'hydrogène non obligatoire.
- Tout catalyseur d'isomérisation des xylènes et/ou des xylènes et éthylbenzène convient.
- Catalyseur zéolithique ou non.
- Procédé en phase liquide ou gaz, préférence phase liquide.
- 15 - Température : 100 à 500 °C, préférence 180 °C à 260 °C.
- Pression : 1 bar à 140 bar, préférence 25 à 30 bar (1 bar = 10^5 Pa).
- VVH : de 0,5 à 20 h⁻¹, préférence 1 à 7 h⁻¹.
- H₂/HC de 0 à 20 mol/mol., préférence 0 à 10.
- Éventuellement injection de toluène de 5 à 30 % poids de la charge.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coproduction de paraxylène et d'éthylbenzène à partir d'une charge (1) d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone, dans lequel on met en contact, en présence d'un premier désorbant (6a), ladite charge avec un adsorbant zéolithique dans une première unité (2) d'adsorption. en lit mobile simulé, on soutire une première fraction (4) riche en paraxylène et une seconde fraction (R₁) (3) pauvre en paraxylène riche en éthylbenzène, caractérisé en ce qu'on met en contact ladite seconde fraction (R₁) avec un second adsorbant approprié dans une deuxième unité (8) d'adsorption en lit mobile simulé en présence d'un second désorbant (12a), on récupère une troisième fraction (9) comprenant de l'éthylbenzène sensiblement pur et une quatrième fraction (10) riche en ortho- et en métaxylène ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène, on isomérisé une partie au moins de la quatrième fraction dans une zone d'isomérisation (14) en présence d'un catalyseur approprié, on recueille un isomérisat (16) et on le recycle dans la première unité (2) d'adsorption.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on introduit une zone chromatographique supplémentaire dans la première unité d'adsorption (2) en aval du soutirage de la seconde fraction (R₁) de façon à recueillir la seconde fraction avec une teneur en premier désorbant minimale et on soutire une autre fraction (R₂) (3a) en aval de ladite zone chromatographique, pauvre en paraxylène, riche en ortho- et métaxylène mais ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène et on isomérisé au moins une partie de ladite fraction (R₂) dans la zone d'isomérisation (14).
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel ladite seconde fraction R₁ est distillée (5) pour éliminer une partie au moins du premier désorbant (6a) et récupérer la fraction (R₁) (7) riche en éthylbenzène que l'on introduit dans la deuxième unité (8) d'adsorption.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la quatrième fraction (10) est distillée (11) de façon à éliminer une partie au moins du second désorbant (12), avant d'être isomérisée.
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, dans lequel ladite autre fraction (R₂) (3a) est distillée de façon à éliminer une partie au moins du premier désorbant, avant d'être isomérisée.
- 10 ~~6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on distille (18)~~
une partie de la quatrième fraction (13, 17) débarrassée du désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxylène (19) sensiblement pur et un résidu d'orthoxylène (20) sensiblement pur.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, dans lequel la quatrième fraction (10) et ladite autre fraction (R₂) sont distillées dans une même colonne (11).
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, dans lequel on distille une partie de la fraction (R₂) débarrassée du premier désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxylène sensiblement pur et un résidu d'orthoxylène sensiblement pur.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel on distille la quatrième fraction et ladite autre fraction qui ont été débarrassées du désorbant dans une même colonne (18).
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le second adsorbant contient du titanosilicate.



REPUBLIQUE FRANÇAISE

N° d'enregistrement
national

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

FA 551392
FR 9716652

PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dix premières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 5 329 060 A (SWIFT JOHN D) 12 juillet 1994 * revendications *	1
A,D	--- US 5 284 992 A (HOTIER GERARD ET AL) 8 février 1994 * revendications * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHE (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche 25 août 1998		Examineur Van Geyt, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou schéma-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		